

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-331663
(P2000-331663A)

(43)公開日 平成12年11月30日(2000.11.30)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
H 0 1 M 2/16		H 0 1 M 2/16	N 5 H 0 2 1
H 0 1 G 9/02		H 0 1 G 9/02	3 0 1
	3 0 1	9/00	3 0 1 C

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 14 頁)

(21)出願番号 特願平11-137174

(22)出願日 平成11年5月18日(1999.5.18)

(71)出願人 390032230

ニッポン高度紙工業株式会社
高知県吾川郡春野町弘岡上648番地

(72)発明者 溝渕 泰司

高知県香美郡野市町西野1340番地2

(72)発明者 柳瀬 正明

高知県高知市大谷公園町20番23-6

(72)発明者 秦泉寺 輝幸

高知県南国市立田2143番地

(74)代理人 100085648

弁理士 田中 幹人

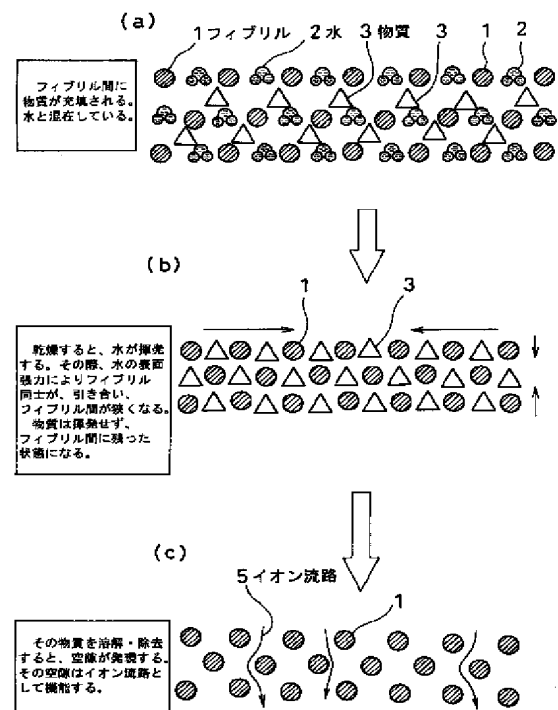
Fターム(参考) 5H021 BB07 BB08 BB12 BB13 CC01
CC02 EE01 EE11 EE34

(54)【発明の名称】 セパレータ及び該セパレータを使用した電解コンデンサ、電気二重層コンデンサ、非水系電池

(57)【要約】

【課題】 セパレータ形成後にセパレータ中に含有した物質を溶解・除去してセパレータを多孔質とすることにより、セパレータ形成時には存在しないイオン流路としての新たな貫通孔を形成する新規なセパレータ及び該セパレータを使用した電解コンデンサ、電気二重層コンデンサ、非水系電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 電解液を含浸して機能する電子部品用のセパレータであって、電解液で溶解する物質を含有してセパレータを形成し、電解液含浸後に、該電解液によってセパレータ中の前記物質を溶解させるセパレータ、及び電解液を含浸して機能する電子部品用のセパレータであって、電解液で溶解する物質を含有してセパレータを形成し、電解液含浸前にはセパレータ中に存在する前記物質によって緻密性を保持し、かつ、電解液含浸後には、該電解液によってセパレータ中の前記物質を溶解させることによってセパレータを多孔質として、イオン流路としての貫通孔を形成するセパレータを提供する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解液を含浸して機能する電子部品用のセパレータであって、電解液で溶解する物質を含有してセパレータを形成し、電解液含浸後に、該電解液によってセパレータ中の前記物質を溶解させることを特徴とするセパレータ。

【請求項2】 電解液を含浸して機能する電子部品用のセパレータであって、該セパレータはセルロース繊維を原料とし、セルロース繊維間にセルロース繊維と結合する物質を介在させてセパレータの紙層を形成し、セパレータ形成後に前記物質を溶解してなることを特徴とするセパレータ。

【請求項3】 電解液を含浸して機能する電子部品用のセパレータであって、該セパレータはセルロース繊維を原料とし、セルロース繊維間にセルロース繊維の水素結合を抑制する物質を介在させてセパレータの紙層を形成し、セパレータ形成後に前記物質を溶解してなることを特徴とするセパレータ。

【請求項4】 叩解によってフィブリルを発生させたセルロース繊維を原料とし、該フィブリル間に物質を充填した請求項2又は3記載のセパレータ。

【請求項5】 高圧下剪断力で解繊したマイクロフィブリル化したセルロース繊維を原料とし、該マイクロフィブリル間に物質を充填した請求項2又は3記載のセパレータ。

【請求項6】 電解液を含浸して機能する電子部品用のセパレータであって、該セパレータはセルロース誘導体を原料とし、セルロース誘導体の分子間に該分子と結合する物質を介在させてセパレータのフィルム層を形成し、セパレータ形成後に前記物質を溶解してなることを特徴とするセパレータ。

【請求項7】 電解液を含浸して機能する電子部品用のセパレータであって、該セパレータはセルロース誘導体を原料とし、セルロース誘導体の分子間に該分子の水素結合を抑制する物質を介在させてセパレータのフィルム層を形成し、セパレータ形成後に前記物質を溶解してなることを特徴とするセパレータ。

【請求項8】 前記物質として電解液で溶解する物質を使用し、電解液含浸後に電解液によって物質を溶解する請求項2、3、4、5、6又は7記載のセパレータ。

【請求項9】 前記物質として電解液で溶解する物質を使用し、セパレータを電解液又は電解液と同様の溶解力を有する溶媒で洗浄することによってセパレータ中の前記物質を溶解する請求項2、3、4、5、6又は7記載のセパレータ。

【請求項10】 セパレータ中の前記物質を溶解させることによってセパレータを多孔質とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8又は9記載のセパレータ。

【請求項11】 セパレータ中の前記物質を溶解させることによってセパレータを多孔質としてイオン流路とし

ての貫通孔を形成する請求項1、2、3、4、5、6、7、8又は9記載のセパレータ。

【請求項12】 電解液を含浸して機能する電子部品用のセパレータであって、電解液で溶解する物質を含有してセパレータを形成し、電解液含浸前にはセパレータ中に存在する前記物質によって緻密性を保持し、かつ、電解液含浸後には、該電解液によってセパレータ中の前記物質を溶解させることによってセパレータを多孔質として、イオン流路としての貫通孔を形成することを特徴とするセパレータ。

【請求項13】 前記物質は電解液に溶解すると共に、水に溶解するものである請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11又は12記載のセパレータ。

【請求項14】 前記物質はポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、脂肪族アルコールアルコキシレート、界面活性剤から選択されたものである請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11又は12記載のセパレータ。

【請求項15】 請求項1～14のいずれか記載のセパレータを陽極箔と陰極箔との間に介在させてなる電解コンデンサ。

【請求項16】 請求項1～14のいずれか記載のセパレータによって一对の分極性電極を隔離してなる電気二重層コンデンサ。

【請求項17】 請求項1～14のいずれか記載のセパレータによって正極活物質と負極活物質とを電子的に隔離してなる非水系電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は電解液を含浸して機能する電子部品用のセパレータ及び該セパレータを使用した電解コンデンサ、電気二重層コンデンサ、非水系電池に係り、特にセパレータ形成後にセパレータ中に含有した物質を溶解・除去してセパレータを多孔質とすることにより、セパレータ形成時には存在しないイオン流路としての新たな貫通孔を形成する新規なセパレータを提供することにより、電気特性、ショート不良率の双方を高いレベルで効果的に改善するとともに、セパレータを薄葉化して、得られる電解コンデンサ等を小型化するものである。

【0002】

【従来の技術】電解コンデンサ、電気二重層コンデンサ、非水系電池においては電解液を保持するとともに、一对の電極を隔離するためにセパレータが使用されている。電解コンデンサにおいては、アルミニウムやタンタルなどの弁作用金属よりなる陽極箔と陰極箔との間にセパレータを介在させて巻付け形成してコンデンサ素子を作成し、このコンデンサ素子を液状の電解液中に浸漬して電解液を含浸させ、封口して製作している。電解液と

しては通常エチレングリコール（EG）、ジメチルホルムアミド（DMF）又は γ -ブチロラクトン（GBL）等を溶媒とし、これらの溶媒に硼酸やアジピン酸アンモニウム、マレイン酸水素アンモニウム等の塩類を溶解したものをを用いてコンデンサ素子の両端から浸透させて製作している。

【0003】また、電気二重層コンデンサにおいては、活性炭繊維布、或いはアルミネットに活性炭やカーボンブラックを担持させてなる一対の分極性電極の間にセパレータを介在させ、かつ、これらに電解液を含浸させた後に封口して製作している。電解液としてはプロピレンカーボネート等の有機溶媒に、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートやテトラエチルホスホニウムテトラフルオロボレート等を溶解したものが使用されている。

【0004】更に、リチウム電池、リチウムイオン二次電池等の非水系電池においては、電解液として非水系溶媒、例えばプロピレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピオン酸メチル、 γ -ブチロラクトン（GBL）、ジエトキシエタン等の非プロトン性の有機溶媒を使用し、これらの溶媒に電解質として LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 等を溶解させて使用している。また、正極活物質としてリチウム含有酸化物の LiCoO_2 や LiNiO_2 等が使用され、負極活物質として炭素材料の黒鉛やグラファイト等が使用されている。

【0005】これらの電解コンデンサ、電気二重層コンデンサ、非水系電池に求められているものの中に、ショート不良率が低いこと及び電子部品としてイオンの伝導を妨げずに内部抵抗を小さくするためにインピーダンス特性、特に等価直列抵抗（以下ESRと略する）が低いことがあり、この2つはセパレータによって大きく左右される。即ち、セパレータには電解コンデンサ等がショートしないように両極を隔離する役割と、電解液を含浸して両極の間をイオンが移動できるイオン流路を提供するという役割があるのである。

【0006】ショートの発生する箇所はセパレータの弱い箇所であり、例えばピンホールがあればそこからショートする。そこで、ショート不良率を低減するにはできるだけ均一でピンホールなどの大きな欠点が無い緻密性の高いセパレータ、換言すれば気密度の高いセパレータとすることが要求される。

【0007】一方ESRを低下させるためにはショート不良率の改善とは逆に、イオンが通る経路としての貫通孔を確保するために多孔質のセパレータ、換言すれば気密度の低いセパレータとすることが要求される。これは電解コンデンサ等の伝導方式はイオン伝導であって、電荷を持ったイオンが移動することで電荷が移動するためである。このようにショート不良率を低減するには緻密性を高めて気密度を高くすることが、一方ESRの改善

のためには多孔質なものとして気密度を低くするという相反する特性がセパレータには求められているのである。

【0008】従来、上記した電子部品用のセパレータとして、セルロースを原料とするセパレータ或いは多孔質フィルムからなるセパレータが提供されている。木材又は非木材パルプを原料とするセルロースは230℃までの耐熱性を有しており、セルロースを溶かす薬剤が今も探索されていることから分るように薬品に対して安定であり、耐熱性も耐薬品性を合せ持っていると言える。また、再生産可能な天然資源である事から環境に対してもやさしい原料といえる。

【0009】セルロースを原料とするセパレータは低密度の紙に抄紙することで、表裏間を結ぶ貫通孔を確保し、低ESRを実現している。しかしながら、低密度であるため、気密度も数〜数10秒/100ccと緻密性に欠ける。そのため、40〜50 μm の厚さのセパレータが主に使われている。更に、緻密性を向上させるため、原料である木材あるいは非木材パルプを叩解し、フィブリルを発生させ、密度を高くすることも可能であるが、密度が0.75g/cm³程度になると気密度は数百〜数千秒/100ccと緻密になるが、ESRが悪くなる。

【0010】一方、多孔質フィルムの場合はポリエチレン（PE）やポリプロピレン（PP）を原料とし、冷間延伸法あるいは炭酸カルシウムなどを内添後、酸性洗浄剤で洗浄・溶解する方法で製造している。しかしながら、生産性が上がらず工業製品としてみた場合に高価である。また、PEは120℃近辺に、PPは170℃近辺に融点を有している為、ハンダリフローやショート時の安全対策を心配する声もある。また、昨今の環境への意識の高まりから、化石燃料から製造することに対しても危惧する声もある。

【0011】このように耐熱性を有し、再生産可能なセルロースからセパレータを製造すると緻密性を高めることが難しく、緻密性の高い多孔質フィルムをセパレータとすると耐熱性に難点を有し、又化石燃料からの製造であり環境に配慮した製品とは言い難い。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】これら従来のセパレータはショート不良を発生させることなく、セパレータの電気特性を改善するために、内部短絡等を防止することのできる緻密性を前提としてセパレータの表裏間にイオン流路としての貫通孔を効率よく、かつ、数多く有するセパレータを製造しようと種々の改良が重ねられている。そのために、セパレータの原料であるセルロース繊維の種類、叩解の程度、厚さ、密度等が種々研究されている。

【0013】更に、本発明者は先に緻密な紙を製造するために高度に叩解したパルプを用い、乾燥に際してはフ

ィブリル間に生成する水素結合を抑制するために湿紙中の水分を表面張力の小さいアルコールなどの溶媒と置換することで、気密度が数千秒/100ccと緻密ながら、表裏間に貫通孔を有する多孔質高気密度紙を提供した(特開平10-140493号)。そして、この多孔質高気密度紙をセパレータとして使用した電解コンデンサ(特開平10-172867号)、電気二重層コンデンサ(特開平10-256088号)及び非水系電池(特開平10-223196号)はショート不良を軽減し、電気特性を改善することができる。

【0014】従来のセパレータ或いは前記した本発明者の提供した発明に係るセパレータもコンデンサや電池に組み込む前の段階で、即ちセパレータの製造時点において、緻密であって、同時にセパレータの表裏間を結ぶ貫通孔を形成することを主眼としている。即ち、従来のセパレータはセパレータ製造時点において貫通孔を形成することを大前提としている。

【0015】しかしながら、貫通孔はコンデンサや電池に組み込まれて、電解液を含浸した後に初めてイオン流路として機能するものであり、電解液含浸前においては何ら機能するものではなく、必ずしも必要がない。即ち、セパレータの表裏間の貫通孔は電解液を含浸したときに、電解液がその貫通孔を満たして表裏間にイオン伝導のためのイオン流路を形成するための役割を担うために必要なものであり、したがって、電解液を含浸したときに存在すれば良く、電解液の含浸前には機能しない。むしろセパレータの表裏間に貫通孔を含んでいるためセパレータの強度や伸びの問題が発生し、又製造コストが上昇する。

【0016】そこで、本発明者は従来のセパレータの概念を離れ、セパレータ形成時には存在しないイオン流路としての貫通孔を、電解液を含浸したときに新たに形成することにより電気特性、ショート不良率の双方を高いレベルで効果的に改善することのできる新規なセパレータを提供するとともに、該セパレータを使用した電解コンデンサ、電気二重層コンデンサ、非水系電池を提供するものである。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を達成するために、電解液を含浸して機能する電子部品用のセパレータであって、電解液で溶解する物質を含有してセパレータを形成し、電解液含浸後に、該電解液によってセパレータ中の前記物質を溶解させるセパレータ、及び該セパレータはセルロース繊維を原料とし、セルロース繊維間にセルロース繊維と結合する物質を介在させてセパレータの紙層を形成し、セパレータ形成後に前記物質を溶解してなるセパレータ、更には該セパレータはセルロース繊維を原料とし、セルロース繊維間にセルロース繊維の水素結合を抑制する物質を介在させてセパレータの紙層を形成し、セパレータ形成後に前記物質を溶解し

てなるセパレータを提供する。また、叩解によってフィブリルを発生させたセルロース繊維を原料とし、該フィブリル間に物質を充填した構成、高圧下剪断力で解繊したマイクロフィブリル化したセルロース繊維を原料とし、該マイクロフィブリル間に物質を充填した構成を提供する。

【0018】また、該セパレータはセルロース誘導体を原料とし、セルロース誘導体の分子間に該分子の水素結合を抑制する物質を介在させてセパレータのフィルム層を形成し、セパレータ形成後に前記物質を溶解してなる構成を提供する。

【0019】そして、前記物質として電解液で溶解する物質を使用し、電解液含浸後に電解液によって物質を溶解する構成、前記物質として電解液で溶解する物質を使用し、セパレータを電解液又は電解液と同様の溶解力を有する溶媒で洗浄することによってセパレータ中の前記物質を溶解する構成、セパレータ中の前記物質を溶解させることによってセパレータを多孔質とする構成、セパレータ中の前記物質を溶解させることによってセパレータを多孔質としてイオン流路としての貫通孔を形成する構成を提供する。

【0020】更に、電解液で溶解する物質を含有してセパレータを形成し、電解液含浸前にはセパレータ中に存在する前記物質によって緻密性を保持し、かつ、電解液含浸後には、該電解液によってセパレータ中の前記物質を溶解させることによってセパレータを多孔質として、イオン流路としての貫通孔を形成するセパレータを提供する。また、前記物質は電解液に溶解すると共に、水に溶解するものである構成、前記物質はポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、脂肪族アルコールアルコキシレート、界面活性剤から選択されたものである構成を提供する。

【0021】そして、前記したセパレータを陽極箔と陰極箔との間に介在させてなる電解コンデンサ、一対の分極性電極を隔離してなる電気二重層コンデンサ、正極活物質と負極活物質とを電子的に隔離してなる非水系電池を提供する。

【0022】上記した本発明によれば、電解液含浸前においてはセパレータのセルロース繊維間やセルロース誘導体の分子間にセルロース繊維等の水素結合を抑制するような特定の物質を含有させておき、コンデンサや電池に組み込んで電解液を含浸させた後に、該電解液によってセパレータ中の前記物質を溶解・除去させることにより、前記物質の存在していた箇所が貫通孔として形成され、しかも既に電解液に満たされている状態であるため、再び水素結合が生じることがなく、形成された貫通孔はその状態を維持し、イオン流路として機能することができる。よって、コンデンサや電池への組み込み時には前記物質がセパレータ中に存在して貫通孔が形成されていないため、ショート不良を改善することができ、か

つ、イオン流路としての貫通孔を必要とする電解液含浸後においては前記物質は電解液によって溶解・除去されているため、多数の安定した貫通孔を形成・維持することができて電気特性を大きく改善することができる。

【0023】また、コンデンサや電池への組み込む前の段階において、セパレータを電解液又は電解液と同様の溶解力を有する溶媒で洗浄することによってセパレータ中の前記物質を溶解・除去することもできるため、密度を高く形成したセパレータに貫通孔を形成することができて従来のセパレータの目的とした気密度が高く、かつ、多孔質のセパレータを得ることができる。

【0024】そして、これらのセパレータは厚さを薄くしても強度を維持することができるため、現在のセパレータに強く望まれている薄葉化、延いては該セパレータを使用して得られる電解コンデンサ等の小型化を実現することができる。

【0025】

【発明の実施の形態】以下本発明にかかるセパレータ及び該セパレータを使用した電解コンデンサ、電気二重層コンデンサ、非水系電池の各実施形態を説明する。本発明に係るセパレータは、電解液含浸前においてはセパレータのセルロース繊維間やセルロース誘導体の分子間にセルロース繊維等の水素結合を抑制するような特定の物質を含有させておき、コンデンサや電池に組み込んで電解液を含浸させた後に、該電解液によってセパレータ中の前記物質を溶解・除去させることにより、前記物質の存在していた箇所がセパレータ形成時には存在しないイオン流路としての貫通孔として形成されることに特徴を有する。

【0026】まず、セパレータにおけるイオン流路としての貫通孔について説明する。従来より、アルミ電解コンデンサ等のセパレータとして、天然繊維であるパルプを用いて抄紙したセパレータが使用されている。このセパレータのESRはセパレータの密度や厚さによっても左右されるが、パルプ繊維の形状によっても大きく左右される。図6は(a)針葉樹パルプ(クラフトパルプ)、(b)マニラ麻パルプ、(c)エスパルトパルプの断面模式図であり、楕円形及び円形の図は一本一本の繊維の断面を表わしている。セパレータの表裏、即ち、図示例では上下に電極があり、セパレータ中には電解液が満たされる。セパレータ中のイオンは図の矢印に示すように上下の電極から繊維間のイオン流路を通過して対極に移動する。このとき繊維の形状がイオン流路の長さに影響を与える。セパレータの厚さが同じ場合、最もイオン流路が長いのは(a)のクラフトパルプを使用したものである。クラフトパルプの断面は楕円形で短径が約10 μ m、長径が約40 μ mである。イオンはパルプに突き当たっては大回りをして進まなければならない。そのため、イオン流路が長くなり、ひいてはESRが高くなる。

【0027】一方、(b)のマニラ麻パルプの断面形はほぼ円形であり、繊維径も20 μ m程度である。そのため、イオンがパルプに突き当たってもそれほど大回りをする必要がない。さらに、(c)のエスパルト繊維は断面形が円形であり、かつ繊維径も10 μ m程度である。従って、ESRは更に良くなる。このように、従来のセパレータは繊維と繊維の間(繊維間)の空隙をイオン流路としており、この空隙を確保することがセパレータの課題であった。

10 【0028】次に、一本の繊維の断面を詳しく見ると、細胞壁は多数のフィブリル1、1…から構成されている。図5(a)に示すように細胞壁のフィブリル1、1…は強固な水素結合で結ばれているが、水中でもみほぐされる(叩解)とフィブリル1、1…間に空隙を生じて繊維が柔軟になる。図5(b)に示すようにこの空隙に水が進入しフィブリル1、1…間が広がることとなる。この現象を内部フィブリル化と呼んでいる。また、仮導管繊維である針葉樹パルプなどの場合、ルーメンと呼ばれる樹液が通った後の空腔がある。

20 【0029】このパルプを叩解することにより生じた一本一本の繊維内のフィブリル1、1…間の空隙は、図5(c)に示すように、抄紙の乾燥工程において水2、2…が蒸発する際、水素結合が発生してフィブリル1、1…同士が引き合い、乾燥したときにはその空隙が癒される。したがって、電解液を含浸しても、もはや繊維内のフィブリル1、1…間の空隙は存在せず、イオン流路として使われることはない。

【0030】更にパルプを叩解していくと、内部フィブリル化が進行し、ついには外部フィブリル化が起こる。外部フィブリル化による発生したフィブリルの繊維径は0.4 μ m程度と天然繊維の繊維径である数10 μ mから比べると2桁も小さい。この外部フィブリル化した繊維を用いたセパレータの断面模式図を図7に示す。図6(a)(b)(c)と比較するとセルロース繊維のフィブリルが微細な繊維であることが分かる。

30 【0031】セパレータをより緻密にし、ESRを低くするためには扁平な繊維より円い繊維を、円い繊維であれば小さい繊維を使うことが有効である。図6、図7に示すようにフィブリルが丸く、繊維径が一番小さいことが分かる。

40 【0032】しかしながら、通常の抄紙法により外部フィブリルした原料を用い製造した紙は緻密ではあるが、表裏間の貫通孔がなくなり、ESRは大きくなってしまふ。これは図5に示したように表面張力の大きい水が乾燥時に蒸発する際、フィブリル同士をひき付け合い、乾紙になった時にはフィブリル同士が密着するためである。このことは内部フィブリルであっても、外部フィブリルであっても同様である。よって、図7に示すような外部フィブリル化したセルロース繊維を原料とするセパレータはセパレータ形成時にはフィブリル同士が強固に

水素結合して既にフィブリル間に貫通孔が存在しないのである。この原理は先に図5に基づき説明した内部フィブリルの場合と同様である。

【0033】一般に繊維径が小さいほど水の表面張力による湿紙中の繊維間に働く力は大きくなる。このことはキャンパベル効果(Campbell効果)として知られている。キャンパベルの計算によると繊維径 $30\mu\text{m}$ の繊維間の引力は $6.1\text{Kg}/\text{cm}^2$ 、であるのに対し、繊維径 $2\mu\text{m}$ では繊維間の引力は $38\text{Kg}/\text{cm}^2$ となり、更に繊維径 $0.2\mu\text{m}$ となると繊維間の引力は $174\text{Kg}/\text{cm}^2$ になる。高度に叩解された植物繊維は繊維径が元の大きさに比べ小さくなっており、その繊維間に働く力も大きく、繊維間の距離も小さくなっている。そこで、湿紙の状態から乾燥工程に入ると水が蒸発し、このとき水の表面張力が大きいので、隣同志の繊維を強力に引き付ける。繊維間距離が小さくなるとワンドルウェアールス力が働き、更に繊維相互を引き付け、ついには水素結合により密着することとなり、繊維間の空隙が減少してしまうのである。そのため、一定以上(CSFの値で 200m l 以下)に叩解を進めると得られたセパレータの繊維間の空隙、即ち、イオンが通る経路としての貫通孔が無くなってしまふこととなる。一方、どのように叩解を進めた原料繊維であっても、湿紙の状態においては繊維間に空隙を有しており、該空隙部分に水が存在している。この湿紙の状態から乾燥によって、水分が蒸発し、セルロース繊維相互の水素結合によって空隙が癒されて貫通孔が存在しなくなるのである。

【0034】この水素結合は叩解によってフィブリル化した内部フィブリルや外部フィブリルだけではなく、原料繊維の叩解の程度が浅く大きな繊維の形状が保持されている場合においても同様に繊維同士の間は繊維の接触点においては強固に水素結合で結ばれている。しかしながら、原料繊維の叩解の程度が浅く大きな繊維の形状が保持されている場合には、繊維の接触点で水素結合が発生しても全体としてみると空隙が多く存在するのである。一方叩解を進めてフィブリル化した原料繊維の場合は、前記のように貫通孔が無くなってしまふのである。

【0035】このイオン流路としての貫通孔はセパレータの機能を決定付ける最も重要な要素であるが、電解液を含浸した状態においてイオン流路として働くものであり、必ずしも電解液の含浸前に存在する必要はない。そこで本発明は従来のセパレータの概念を離れ、セパレータ形成時には存在しないイオン流路としての貫通孔を、電解液を含浸したときに新たに形成することのできるセパレータを、耐熱性、耐薬品性に優れた再生産可能な天然資源であるセルロース、或いはセルロース誘導体を用いてセルロースのフィブリル間、或いはセルロース誘導体の分子間に電解液で溶解する物質を充填させることにより形成する。

【0036】使用するセルロースそのものには限定がな

く、針葉樹木材パルプ、広葉樹木材パルプ、エスパルトパルプ、マニラ麻パルプ、サイザル麻パルプ、コットンパルプ等の天然セルロース繊維、或はこれら天然セルロース繊維を冷アルカリ処理して得たマーセル化パルプ、更には普通レーヨン繊維、ポリノジックレーヨン繊維、有機溶剤紡糸レーヨン繊維等の再生セルロース繊維などのいずれでもよい。

【0037】使用する繊維径に限定はなく、セパレータとして使用可能な繊維径であればどのようなものであっても、本発明の効果を奏する。また、より緻密性を高めるためには叩解を施したセルロース、高度に叩解を施すことによってフィブリル化したセルロース、或は高圧下剪断力で解繊したマイクロフィブリル化セルロース(MFC)を使用することによってより大きな効果を奏する。高度に叩解したセルロースは、基のセルロースの繊維の形状が破壊されて、外部フィブリル化が進み、直径 $0.4\mu\text{m}$ 程度のフィブリルの占有率が高くなっているものであり、繊維径としては $1\mu\text{m}$ 以下のものとなっている。なお、この繊維径が $1\mu\text{m}$ 以下の微細なセルロースは、フィブリルの占有率が高いもの、即ちフィブリルが繊維の主たる要素となっていればよく、フィブリルだけのものと共に、一部にフィブリル化されていない繊維径 $1\mu\text{m}$ を越える基の繊維が残存しているものであってもよい。

【0038】前記したようにセルロース繊維を叩解するとセルロース繊維は $1/2$ や $1/3$ に段階的に開裂して行くのではなく、直径 $0.4\mu\text{m}$ 程度のフィブリルが繊維の外部から段階的にひげ状に発生して行く。従って、天然セルロース繊維を叩解或は他の手段によって、開裂させて繊維径を小さくすることはできないのである。叩解の程度は $0.4\mu\text{m}$ のフィブリルの発生状況のことであり、叩解が進むことはフィブリルの比率が増加することを示している。本発明ではこのフィブリルの占有率の高い微細な天然セルロースを原料とするものである。因に天然セルロース繊維で繊維径の小さいものとしてエスパルト繊維があるが、このエスパルト繊維でも繊維径は図6に示すように $10\mu\text{m}$ 程度である。なお、本発明はフィブリル化されたセルロース繊維に限定されるものではないことは前記した通りである。

【0039】また、この繊維径が $1\mu\text{m}$ 以下の微細なセルロースを原料とすることによって、得られるセパレータの緻密性が高まり地合が均一となってESRも改善される。従来においてもセパレータの原料を通常の本材クラフトパルプから針葉樹木材パルプ、マニラ麻パルプ、エスパルトパルプ等の繊維径のより小さなパルプへ変更することによって、薄く、かつ、低密度で緻密なセパレータを製造する試みがなされてきている。しかしながら、従来は繊維径が $1\mu\text{m}$ 以下まで高度に叩解した原料を使用すると乾燥時の水素結合によって貫通孔が存在しなくなり、ESRが極端に悪化するのである。本発明で

は従来より繊維径が小さい $1\mu\text{m}$ 以下の繊維径の微細なセルロースを原料としてもイオンが通る経路としての貫通孔をセパレータ形成後に新たに形成することができるのである。なお、前記したように使用する繊維径に限定はなく、繊維径が $1\mu\text{m}$ を越えるもの、未叩解のもの、叩解の程度の浅いものであっても、本発明の効果を奏することができ、本発明は叩解の有無、叩解の程度、繊維径に限定されるものではない。

【0040】フィブリル間に充填する物質は電解液で溶解し、コンデンサや電池の特性に悪い影響を与えないものであれば何でも良い。特に水にも溶解すれば取扱は容易であり、かつ、微細なフィブリル間に均一に充填することも容易である。例を挙げればPEG（ポリエチレングリコール）、PPG（ポリプロピレングリコール）、脂肪族アルコールアルコキシレート、界面活性剤などである。セパレータは通常の円網抄紙機、長網抄紙機を使用して抄紙をすればよい。この物質を原料繊維中に分散させてよいし、湿紙の段階で塗工してもよく、更には乾紙の段階で塗工することも考えられ、充填手段に限定はない。

【0041】また、使用する電解液は電解コンデンサ、電気二重層コンデンサ、非水系電池等の電子部品の電解液として使用可能なものであれば限定はなく、 γ -ブチロラクトン（GBL）系の非水系の電解液、エチレングリコール（EG）系の水系の電解液であってもよい。

【0042】また、セパレータはセルロース繊維を原料とするものに限定されるものではなく、例えば、セルロース誘導体のように水に溶解、フィルム形成能を持つものの分子間に該分子の水素結合を抑制する物質を介在させてセパレータのフィルム層を形成することにより、セパレータを形成してもよい。

【0043】このセパレータ中に充填した物質は、セパレータをコンデンサや電池への組み込んだ後、電解液を含浸させた際に、該電解液によって溶解・除去され、該物質の存在した部分が貫通孔として形成され、電解液を含浸した状態でセパレータは多孔質となり、イオン流路としての貫通孔が電解液含浸後に形成されることとなる。

【0044】また、コンデンサや電池への組み込む前の段階で、セパレータを電解液又は電解液と同様の溶解力を有する溶媒で洗浄することによってセパレータ中の前記物質を溶解・除去して貫通孔を形成することも可能である。この手段によれば、緻密で多孔質のセパレータを得ることができる。

【0045】そして、これらのセパレータを陽極箔と陰極箔との間に介在させて電解コンデンサを、一対の分極性電極を隔離して電気二重層コンデンサを、正極活物質と負極活物質とを電子的に隔離して非水系電池を得ることができる。

【0046】上記した本発明に係るセパレータの特徴的

構成を図1に基づいて説明する。図1は本発明にかかるセパレータの作用を表わした模式説明図であり、図1（a）に示すように、水中で叩解或いは分散させることにより、水2、2…によって空隙を有するフィブリル1、1…間に水2、2…とともに物質3、3…を充填する。この状態で乾燥させると図1（b）に示すように、水2、2…が揮発し、水の表面張力によってフィブリル1、1…同士が引き付けあってフィブリル1、1…間が狭くなる。この状態でセパレータとして提供する。このとき、フィブリル1、1…間に物質3、3…が含有された状態である。このセパレータをコンデンサや電池への組み込んだ後に電解液を含浸させる。電解液を含浸させると、図1（c）に示すように物質3、3…が電解液によって溶解・除去されてフィブリル1、1…間の物質の存在していた部分に貫通孔が形成され、この貫通孔がイオン流路として機能するため、電気特性が改善されるのである。コンデンサや電池への組み込む前に、図1（c）に示すようにセパレータを電解液又は電解液と同様の溶解力を有する溶媒、例えばアセトンで洗浄することによってセパレータ中の前記物質を溶解・除去し、図1（c）に示すように貫通孔を形成することもできる。このことは内部フィブリルであっても、外部フィブリルであっても、更にフィブリル化していないセルロース繊維であっても同様である。

【0047】よって、本発明にかかるセパレータによれば、セルロース繊維の内部フィブリル間に貫通孔が形成されるため、図2（a）の模式図に示すようにイオンが内部フィブリル間を通過することができ、又外部フィブリル間にも貫通孔が形成されるため、図2（b）の模式図に示すように、イオンが外部フィブリル1a間を通過することができるため、電気特性を大幅に改善することができる。

【0048】

【実施例】そこで、セルロース繊維とセルロース誘導体を原料として製造した本発明にかかるセパレータ、及び該セパレータを使用した電解コンデンサ、電気二重層コンデンサ、非水系電池の各種実施例と、比較のために製造した従来品の比較例を示す。各実施例および比較例の各測定値は次の方法で測定したものである。

【0049】（1）セルロース繊維の叩解度
セルロース繊維の叩解の程度はJIS P8121に規定するCSF（カナダ標準形口水量、Canadian Standard Freeness）により測定した。未叩解のバージンパルプのCSFの値は800ml程度である。叩解を進めていくと、CSFの値は下がり、ある時点で0mlとなる。そこで、実施例では更に正確に気密度をコントロールするために、これ以上の叩解度についてはJIS P8121で定める試料の量3gを0.3gとした変法で測定をした。この変法CSFによる場合は、CSFの値の後に（変）と示す。この変

法CSFの概要を次に示す。

【0050】JIS法CSFではパルプの採取量を3gと規定している。この方法は叩解度の低いパルプを想定しており、低気密度の電解紙を抄紙するには、JIS法CSFは叩解の程度の変化が値として判り易くて都合が良い。しかしながら、高気密度の電解紙を抄紙するため叩解を進めていくと、ある時点からJIS法CSFの値が0mlとなって、叩解の進行度を把握することができなくなる。そこで、本発明では、高度に叩解を進めた原料の叩解の程度をより正確に測定するために、JIS法CSFを基準として次のような変法を用いた。

【0051】この変法CSFによれば、高度に叩解を進めた原料であっても叩解の程度の差をCSFの値として捉えることができる。このJIS法CSFによる測定値と変法CSFによる測定値を比較検討するため、図3に叩解を進めたときのJIS法CSFと変法CSFの値の変化をグラフとして示すと共に、図4に縦軸に変法CSFの値を、横軸にJIS法CSFの値を取って、両者の関係をグラフとして示す。図3に示すように、変法CSFで700mlの値は、JIS法CSFで略200mlの値となり、変法CSFで300mlの値はJIS法CSFでは0mlとなって、もはや叩解の程度をCSFの値として測定することができない。また、図4に示すように叩解の浅い初期の段階、即ちJIS法CSFの値で200ml以上の状態(200~800ml)ではJIS法CSFの測定値が大きく変化するのにに対し変法CSFの値の測定値は変化が乏しい。この段階ではJIS法CSFの方が叩解の深浅の程度を把握しやすい。逆に、叩解が進んだ段階、即ちJIS法CSFで200ml以下の値となると、変法CSFでの測定値の方が変化が

【0052】変法CSFの値は図4中の換算式を用いることにより、JIS法CSFの値から換算することができる。なお、換算式は図4に示すように、JIS法CSFの値で、200ml以下の値、200~600mlの

範囲の値、600ml以上の値の範囲の3種類のゾーンにて係数を異にしている。

【0053】(2)セパレータの厚さ、密度
厚さ、密度は旧JIS C2301(電解コンデンサ紙)に規定された方法で測定した。

【0054】(3)セパレータの気密度
気密度に関してはJIS C2111(電気絶縁紙試験方法)に規定する“12.1 気密度”の項に従い、B型試験器(ガーレーデンソメータ)によって測定した。但し穴の部分の直径が6mmであるアダプターを使用した。

【0055】(4)セパレータのESR
セパレータのESRは電解液を含浸した後、38mmφの電極に挟み20℃、1kHzの周波数でLCRメータによって測定した。

【0056】[実施例1~7] 実施例1~7は叩解の程度を異にするNUKP(針葉樹未晒クラフトパルプ)を原料としてセパレータを抄紙したものである。このセルロース繊維間(特にセルロース繊維の内外のフィブリル間)にセルロース繊維と結合してセルロース繊維の水素結合を抑制し、かつ、電解液又は電解液と同様の溶解力を有する溶媒によって溶解する物質としてPPG(ポリプロピレングリコール)を介在させてセパレータを形成した。PPG(ポリプロピレングリコール)は乾紙の段階で塗工することにより充填した。ただし、高度に叩解を施した実施例7は乾紙の段階で塗工を試みても既に形成した水素結合が強固でありフィブリル間に目的の物質を充填することが困難であるため、水素結合の形成前、即ち湿紙の段階で塗工した。また、コンデンサや電池への組み込んだ後に電解液で物質が溶解・除去されたセパレータの特性を測定することは困難であるため、コンデンサや電池への組み込む前のセパレータを電解液で洗浄することによって、物質が溶解・除去された後のセパレータの特性を測定した。なお、比較例1~3は実施例1~7と同じ原料により、セパレータを抄紙したものである。

【0057】

【表1】

	原料調成 CSF ml	紙に含ませた 電解液に溶解 する物質の量 %	得られたセパレータの特性					
			厚さ μm	坪量 g/m^2	密度 g/cm^3	引張強さ $\text{kg}\cdot\text{g}/15\text{mm}$	気密度 秒/100cc	ESR $\Omega/100\text{kHz}$
実施例 1	750	5	40.5	16.8	0.415	1.0	2.7	0.129
実施例 2	280	0.1	39.6	23.8	0.601	3.3	19.4	0.667
実施例 3		1	40.2	24.0	0.597	2.6	19.2	0.512
実施例 4		2	40.1	24.2	0.603	2.1	18.7	0.398
実施例 5		5	40.3	24.8	0.615	1.5	18.8	0.324
実施例 6		10	40.4	26.3	0.651	0.9	18.0	0.252
実施例 7	100(変)	5	41.1	35.2	0.856	3.2	∞	0.589
比較例 1	750	0	39.4	16.2	0.411	1.8	3.0	0.146
比較例 2	280	0	40.1	23.8	0.594	4.8	20.7	0.807
比較例 3	100(変)	0	39.8	33.6	0.844	6.6	∞	6.900

【0058】実施例1と比較例1は略同一の厚さ、密度を有するものであるが、物質を充填し、該物質を電解液で溶解・除去することにより、貫通孔が形成されているため、ESRが比較例1の $0.146\Omega/100\text{kHz}$ から $0.129\Omega/100\text{kHz}$ と改善されている。また、実施例2～6は比較例2に電解液で溶解する物質を充填したものであり、充填する物質の量が増加するに従って坪量が増えるが厚さはあまり変わらず密度が高くなる。そして、密度が高くなるにもかかわらず、ESRは大幅に改善されている。特に充填量が実施例2に示す0.1%のようなごく微量のものから効果が表われ、実施例4に示す2%も充填すればESRは実施例2の $0.667\Omega/100\text{kHz}$ から $0.398\Omega/100\text{kHz}$ とほぼ半分に低減している。更に、実施例1, 5, 7は原料調成の程度を変えて、充填量を同じくした場合の効果である。対応する比較例は比較例1, 2, 3である。いずれの実施例も強度は弱くなるもののESRが改

* 善されていることが分かる。その改善効果は叩解を進めてフィブリル間が広がった原料を使ったものほど大きくなっている。

【0059】[実施例8] 実施例8はセルロース誘導体であるHPMC（ヒドロキシ・プロピル・メチル・セルロース）水溶液に電解液で溶解するPEG（ポリエチレングリコール）を混合し、フィルム化したものである。HPMCとPEGは等量になるよう混合した。また、コンデンサや電池への組み込んだ後に電解液で物質が溶解・除去されたセパレータの特性を測定することは困難であるため、コンデンサや電池への組み込む前のセパレータを電解液で洗浄することによって、物質が溶解・除去された後のセパレータの特性を測定した。比較例4はPEGを混合せずにフィルム化したものである。その測定結果を表2に示す。

【0060】

【表2】

	紙に含ませた電解液に 溶解する物質の量 %	セパレータの特性				
		厚さ μm	坪量 g/m^2	密度 g/cm^3	気密度 秒/100cc	ESR $\Omega/100\text{kHz}$
実施例 8	5.0	30.6	22.1	0.722	∞	0.4787
比較例 4	0	29.4	21.9	0.745	∞	40

【0061】セルロース誘導体はフィルム形成能を有していることは良く知られているが、セルロース誘導体によるフィルムには表裏間を結ぶ貫通孔が存在せず、従来セパレータとして使用されることはなかった。実施例8のように電解液で溶解する物質を混合・溶解しキャスト・成膜を行うと、電解液で溶解しないセルロース誘導体の部分と電解液で溶解する物質の部分が複雑に入り組んだ状態のフィルムを形成する。電解液を含浸すると電解液に溶解する物質が溶解し、その部分がイオン流路となる。電解液に溶解しないセルロース誘導体の部分が両極を隔離する役割を担い、電解液に溶解する物質が存在していた部分がイオン流路として働くのである。比較

※例4は電解液に溶解する物質を含んでいないため、電解液を含浸してもイオン流路がなく、ESRが高い。

【0062】[実施例9：電解コンデンサ] 実施例9及び10は本発明にかかるセパレータを用いて作製した電解コンデンサである。電解コンデンサの作製は次のように行った。タブ付けした陽極箔と陰極箔の間に両極が接触しないようにセパレータを介在させ、巻き取って電解コンデンサ素子を作製した後、所定の電解液を含浸させてケースに封入し、エージングを行ってアルミ乾式電解コンデンサを作製した。ショート不良率は素子巻時及びエージング時にそれぞれ100個の素子巻及びアルミ電解コンデンサに対しショートを測定し、測定個数に対する

割合をもってショート不良率とした。アルミ電解コンデンサのESRはエージング後に測定した。実施例9はGBL(γ-ブチロラクトン)系電解液を用いた低圧用電解コンデンサである。アルミ電解コンデンサの定格は220 μ F, 50WVである。一方、比較例5のセパレータはマニラ麻パルプを用い、CSF300m1まで叩解*

*し円網抄紙機で抄紙したものである。実施例9は比較例5のセパレータに電解液に溶解する物質として脂肪族アルコールアルコキシレート水溶液を塗工し乾燥させた。

【0063】

【表3】

例	原料調成 CSF m l	紙に含ま せた電解 液に溶解 する物質 の量 %	セパレータの特性			電解コンデンサの特性			
			厚さ μ m	坪量 g/m ²	密度 g/cm ³	気密度 g/100cc	ショート 不良率(%)		ESR Ω /100kHz
							素子 巻時	エー ジン グ時	
実施例9	300	2	50.4	25.3	0.502	3.2	0	0	0.1323
比較例5	300	0	49.9	24.8	0.497	3.4	0	0	0.1933

【0064】実施例9及び比較例5に用いたセパレータは略同一の厚さ・密度を有するものであり、又厚さも50 μ m程度と厚いことからショート不良率も0%である。一方、ESRを見ると電解液で溶解する物質を含まない比較例5に対し、電解液で溶解する物質を含む実施例9は約30%の改善効果がある。これは電解液によってセパレータ中の前記物質を溶解・除去させることにより、前記物質の存在していた箇所が貫通孔として形成され、しかも既に電解液に満たされている状態であるため、再び水素結合が生じることがなく、形成された貫通孔はその状態を維持し、イオン流路として機能することができるためである。

【0065】比較例5のセパレータは現在の低圧用アルミ電解コンデンサに多く使われているセパレータである。このことは本発明にかかる実施例9のようなセパレータを用いれば、従来のショート不良率のまま、電気特性を大幅に改善できることを意味している。

※【0066】[実施例10：電解コンデンサ]次にGBL(γ-ブチロラクトン)系電解液を用いた中高圧用アルミ電解コンデンサの実施例を示す。アルミ電解コンデンサの定格は33 μ F, 350WVである。比較例6に用いたセパレータは長網円網二重紙である。NUKPをCSF80m1(変)まで叩解し、長網で抄紙したものと、NUKPをCSF500m1まで叩解し、円網で抄紙したものを抄紙機上で張り合わせ乾燥して得た。実施例10に用いたセパレータは比較例6のセパレータに電解液で溶解する物質として脂肪族アルコールアルコキシレート水溶液を塗工して乾燥することにより得た。ただし、長網抄紙機で抄紙するほど叩解の進んだ原料の場合、一度乾燥するとフィブリル間の水素結合が強いいため、抄紙機の乾燥工程の前に塗工することでフィブリルの間に充填した。

【0067】

【表4】

例	原料調成 CSF m l	紙に含ま せた電解 液に溶解 する物質 の量 %	セパレータの特性			電解コンデンサの特性			
			厚さ μ m	坪量 g/m ²	密度 g/cm ³	気密度 g/100cc	ショート 不良率(%)		ESR Ω /100kHz
							素子 巻時	エー ジン グ時	
実施例10	80(変)+500	5	50.5	39.2	0.776	∞	0	0	0.3933
比較例6	80(変)+500	0	49.8	37.4	0.751	∞	0	0	6.832
比較例7	400	0	88.6	53.5	0.604	47	0	2	0.4562

【0068】比較例7に用いたセパレータは、現在GBL(γ-ブチロラクトン)系電解液を用いた中高圧用セパレータとして使われているマニラ麻とエスパルトを使った円網二重紙である。マニラ麻とエスパルトの等量混

★合原料をCSF400m1まで叩解し、円網多層抄紙機で抄紙したものである。円網抄紙品であり、薄いピンホールが発生するため、90 μ mと厚くして高い電圧に耐える使い方をした。

【0069】実施例10と比較例6を比べると同一原料、同一調成方法、同一抄紙法を用いて、略同一の厚さ、密度に抄紙したセパレータを用いており、ショート不良率はどちらも0%である。それにもかかわらず、ESRを比較すると実施例10の方が格段に低くなっている。逆に言えば従来の抄紙法では耐電圧を高めるために原料を叩解して密度の高いセパレータを製造すると、GBLのような非水系電解液ではイオン流路がなく、電気特性が極端に悪くなっていたのである。従来の抄紙法でGBL系中高压用セパレータを製造しようとすると比較例7のように厚さを厚くして耐電圧を持たせる試みがなされている。比較例7と実施例10と比べると実施例10の方が厚さが薄い。厚さが薄いにもかかわらず、ショート不良率は低く、かつ、ESRも改善されている。このことから期待されているGBL（γ-ブチロラクトン）系中高压用電解コンデンサの小型化あるいは高耐電圧化を実現することができる。

【0070】〔実施例11：電気二重層コンデンサ〕実施例11は捲回型電気二重層コンデンサの実施例である。電気二重層コンデンサの定格は2.3V、10F（12.5mmφ、35mm1）である。この捲回型電気二重層コンデンサの作製は次のようにして行った。一*

* 対の分極性電極（アルミニウムに活性炭・カーボンブラックを担持させたもの）の間にセパレータを介在させて円柱状に素子巻したものに電解液を含浸させた後に有底円筒状のアルミケースに収納し、かつ、アルミケースの開口部をゴム封口体で密封して捲回型の電気二重層コンデンサを作製した。この電気二重層コンデンサの評価は次のようにして行った。ショート不良率は組立後ショートした個数を全体の個数に占める割合で表わした。なお、測定個数は100個とした。また、コンデンサの初期特性として静電容量C、内部抵抗Z、漏れ電流LCを測定した。

【0071】実施例11及び比較例8に用いたセパレータはマニラ麻パルプをCSF100m1（変）まで叩解し、長網抄紙機で抄紙し乾燥したものである。なお、実施例11のセパレータは電解液で溶解する物質を原料調成の最後に内添し、凝集剤の添加により、パルプに定着させた後に抄紙した。比較例9のセパレータはマニラ麻とガラス繊維を原料とし、CSF730m1まで叩解し円網抄紙機で抄造して乾燥した。比較例9は従来の製法によるセパレータとして使用されている。

【0072】

【表5】

例	原料調成 CSF m1	紙に含ま れた電解 液に溶解 する物質 の量 %	セパレータの特性				ショート 不良率 %	電気二重層コンデンサの特性		
			厚さ μm	坪量 g/m ²	密度 g/cm ³	気密度 g/100cc		初期特性		
								静電 容量 (C) F	内部 抵抗 (Z) Ω	漏れ 電流 (LC) μA
実施例11	100(変)	5	40.2	31.2	0.776	∞	0	11.03	0.52	388
比較例8	100(変)	0	39.7	29.8	0.751	∞	0	0.88	8.63	10
比較例9	730	0	70.1	31.8	0.454	70	1	10.96	0.57	530

【0073】実施例11及び比較例8のセパレータは高度に叩解した原料を用いて抄紙しており、緻密であるためショート不良率はいずれも0である。しかし、比較例8は表裏間を結ぶ貫通孔がなく電気特性が悪い。一方、実施例11は同様に緻密であるが、セパレータ内に電解液で溶解する物質を含んでおり、電解液含浸後はその物質が溶解しイオン流路となるため、電気特性も良好である。比較例9は原料にガラス繊維を用いることで繊維径が小さく、かつ、乾燥時に繊維同士が密着することを防止して、イオン流路を確保しているため、電気特性は良好である。しかし、気密度が70g/100ccと緻密性に欠け、ショート不良率も1%であり、また、漏れ電流も実施例に比べると大きくなっている。また、実施例11はこのようにショート不良及び電気特性に関し良好な特性を有し、かつ、40μmと薄いことが特徴である。このことは電気二重層コンデンサの電気特性の向上※50

※及び小型化に資するものである。

【0074】〔実施例12：非水系電池〕実施例12は非水系電池の実施例である。正極・負極及び非水系電池は次のように製作した。Li_{1.03}Co_{0.92}Sn_{0.02}O₂の組成を有するLi・Co複合酸化物100重量%とグラファイト2.5重量%、アセチレンブラック2.5重量%を混合した後、フッ素ゴム2重量%を酢酸エチル/エチルセロソルブの1:1（重量比）混合溶剤60重量%に溶解させた液を混合し、スラリー状塗工液を得た。そして、この塗工液を幅600mm、厚さ15μmのアルミニウム箔の両面にドクターブレードコーターヘッドを有する塗工機を用いて片面当たり270g/m²（乾燥時）の塗布量で塗布し、その塗工厚を215μmとする。この塗工品をカレンダープレスにてプレス後、スリッターを用い39mm幅にスリットして非水系電池の正極とした。

【0075】また、ニードルコックス粉碎品100重量%とフッ素ゴム5重量%を、酢酸エチル／エチルセロソルブの1：1（重量比）混合溶剤90重量%に溶解させた液を混合し、スラリー状塗工液を得た。そして、この塗工液を幅600mm、厚さ10 μ mの銅箔の片面にドクターブレードコーターヘッドを有する塗工機を用いて138g/m²（乾燥時）の塗布量で塗布し、その塗工厚を300 μ mとした。この塗工品をカレンダーロールにてプレス後、スリッターを用い40mm幅にスリットして非水系電池の負極とした。

【0076】そして、セパレータの両面に上記正極と負極を重ね、捲回機を用いて外径14.9mmのコイル状に捲回する。この捲回コイルを外径16mmの電池缶に入れて、プロピレンカーボネイト／エチレンカーボネイト／ γ -ブチロラクトンの1：1：2（重量比）の混合溶剤にLiBF₄を1M溶液に溶かしたものを電解液として含浸させた後封口して高さ50mmの非水系電池を得た。また、非水系電池の特性として電池容量及びショ*

*ート不良率を測定した。電池容量は20℃にて0.5Aで放電した時の値を測定した。ショート不良率は、非水系電池組立初期におけるセパレータの絶縁不良の比率を絶縁不良個数／測定総数で表わした。また、耐熱性を評価するために、加熱時のショート不良率として200℃のオープン中に非水系電池を10分間放置した後の絶縁不良の比率を絶縁不良個数／測定総数で表わした。

【0077】実施例12及び比較例10のセパレータはマニラ麻パルプをCSF200m1（変）まで叩解した原料を用い長網抄紙機で製造した。実施例12のセパレータは原料調成後、電解液で溶解する物質を内添して製造した。比較例11のセパレータはマニラ麻パルプをCSF780m1まで叩解し、円網抄紙機で製造した。比較例12は市販のポリエチレン多孔質フィルムを、比較例13は市販のポリプロピレン多孔質フィルムをそれぞれセパレータとして使用した。

【0078】

【表6】

例	原料調成 CSF m l	紙に含ま せた電解 液に溶解 する物質 の量 %	セパレータの特性				非水系電池の特性		
			厚さ μ m	坪量 g/m ²	密度 g/cm ³	気密度 θ /100cc	ショート不良率 %		放電特性 mAh/0.5A
							組立時	加熱時	
実施例12	200(変)	10	26.0	20.5	0.788	∞	0/20	0/20	400
比較例10	200(変)	0	25.2	18.7	0.742	∞	0/20	0/20	充放電不能
比較例11	780	0	40.2	15.8	0.393	1	14/20	3/6	370
比較例12	-	0	27.0	16.1	0.596	8,300	0/20	20/20	405
比較例13	-	0	24.8	14.6	0.589	9,000	0/20	20/20	400

【0079】実施例12及び比較例10のセパレータは高度に叩解して発生したフィブリルを原料に製造しており、気密度が測定不能ほど緻密である。また、耐熱性のあるセルロースを用いており、組立時及び加熱時にもショート不良が発生していない。電気特性を見ると比較例10は表裏間を結ぶイオン流路がないため、電気特性が悪く充放電が不能である。実施例12は電解液で溶解する物質を含んでおり、電解液含浸後はその物質が溶解しイオン流路となるため、電気特性も良好である。比較例11のセパレータは原料の叩解が進んでなく、原料パルプの形状が保持された状態である。そのため、気密度が1秒/100ccと緻密性に欠け、ショート不良率が高い。

【0080】一方現在、非水系電池のセパレータとして使われることの多いポリエチレンやポリプロピレンをセパレータとして用いた比較例12及び13は組立時のショート不良率や放電特性は良好である。しかし、ポリエチレンが130℃付近に、ポリプロピレンが170℃付※50

※近に融点をそれぞれ有しており、加熱時にはセパレータとして形態を保持することが困難であり、ショート不良率が高くなっている。これらの実施例12及び比較例10～13から耐熱性を有するセルロースに電解液で溶解する物質を含有することで耐熱性に優れ及びショート不良率が低く放電特性の良い非水系電池のセパレータを得ることが判る。

40 【0081】

【発明の効果】以上詳細に説明した通り、本発明によれば電解液含浸前においてはセパレータのセルロース繊維間やセルロース誘導体の分子間にセルロース繊維等の水素結合を抑制するような特定の物質を含有させておき、コンデンサや電池に組み込んで電解液を含浸させた後に、該電解液によってセパレータ中の前記物質を溶解・除去させることにより、前記物質の存在していた箇所が貫通孔として形成され、しかも既に電解液に満たされている状態であるため、再び水素結合が生じることがなく、形成された貫通孔はその状態を維持し、イオン流路

として機能することができる。よって、コンデンサや電池への組み込み時には前記物質がセパレータ中に存在して貫通孔が形成されていないため、ショート不良を改善することができ、かつ、イオン流路としての貫通孔を必要とする電解液含浸後においては前記物質は電解液によって溶解・除去されているため、多数の安定した貫通孔を形成・維持することができて電気特性を大きく改善することができる。

【0082】また、コンデンサや電池への組み込む前の段階において、セパレータを電解液又は電解液と同様の溶解力を有する溶媒で洗浄することによってセパレータ中の前記物質を溶解・除去することもできるため、密度を高く形成したセパレータに貫通孔を形成することができて従来のセパレータの目的とした気密度が高く、かつ、多孔質のセパレータを得ることができる。

【0083】そして、これらのセパレータは厚さを薄くしても強度を維持することができるため、現在のセパレータに強く望まれている小型化を実現することができる。さらに、セルロース及びセルロース誘導体は230℃までの耐熱性を有しており、耐熱性に優れたセパレータを提供できる。そのため、使用するアルミ電解コンデ

10

20

向上は勿論、これらの電子部品を使用する電子機器の信頼性も向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかるセパレータの作用を表わした模式説明図。

【図2】本発明におけるセパレータのイオンの通過を表わした模式説明図。

【図3】本発明における変法CSFとJIS法CSFとの関係を示すグラフ。

【図4】本発明における変法CSFとJIS法CSFとの関係を示すグラフ。

【図5】フィブリルの水素結合の状態を表わした模式説明図。

【図6】イオンの通過状態を表わした模式説明図。

【図7】外部フィブリル化した繊維を用いたセパレータの模式説明図。

【符号の説明】

1…フィブリル

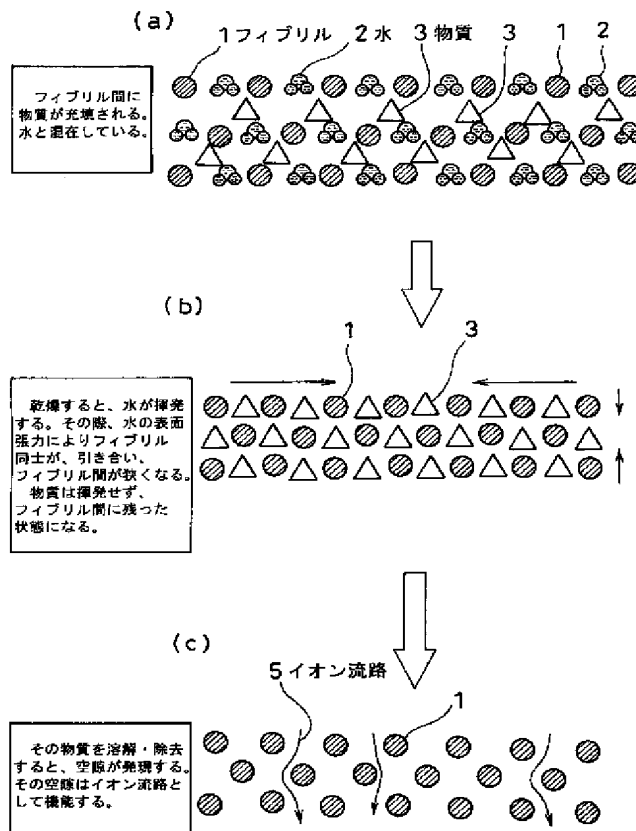
1a…外部フィブリル

2…水

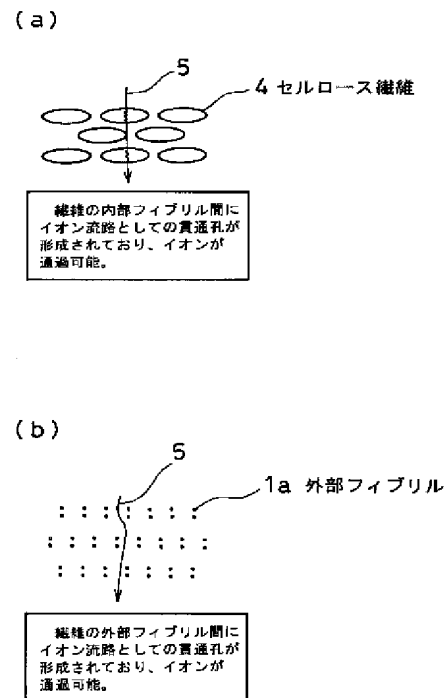
3…物質

整理番号 P2949

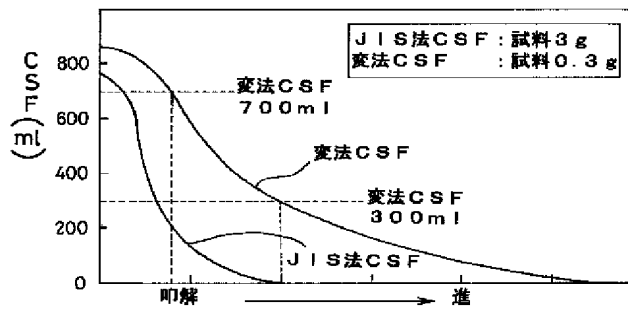
【図1】



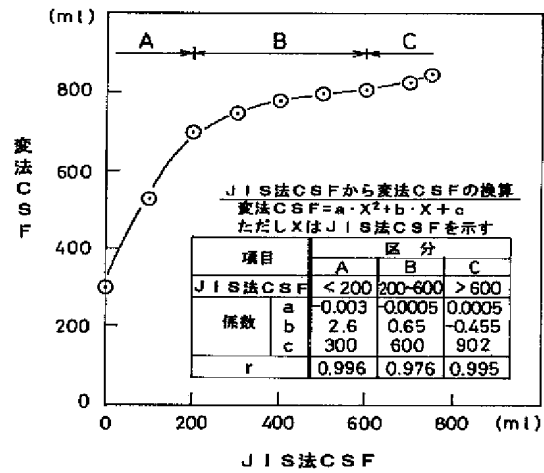
【図2】



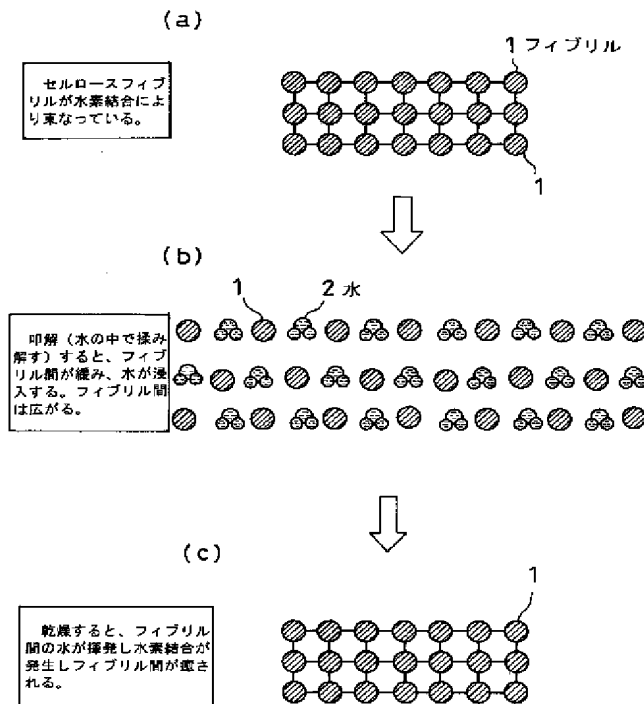
【図3】



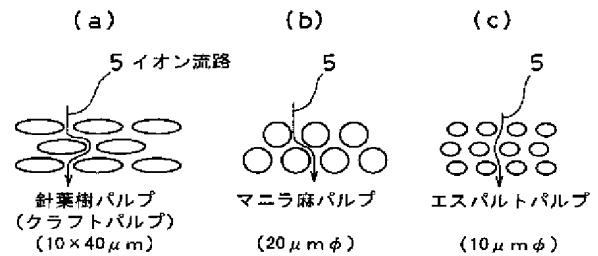
【図4】



【図5】



【図6】



【図7】

